

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130820

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
C 0 8 F 212/06		C 0 8 F 212/06
2/06		2/06
2/38		2/38
8/04		8/04
232/06		232/06
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 14 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平9-314648	(71) 出願人 000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月31日	(72) 発明者 西村 公一 東京都港区芝五丁目6番1号 出光三田ビル
(31) 優先権主張番号	特願平8-330225	(72) 発明者 川村 達也 山口県徳山市新宮町1番1号
(32) 優先日	平8(1996)11月27日	(72) 発明者 藤岡 東洋蔵 山口県徳山市新宮町1番1号
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人 弁理士 久保田 藤郎 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平9-241686	
(32) 優先日	平9(1997)8月25日	
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	

(54) 【発明の名称】 共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高性能な粘着剤や接着剤を製造することができる、分子量分布の狭い(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体及びその水素添加物、並びにそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 軟化点70～140℃、ビニル置換芳香族化合物含有量0～35重量%、臭素価0～30g/100g、Mn400～1000、Mw/Mn2.5以下であるシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエン〔以下、(D)CPDと略記する〕とビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物と、(D)CPDとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、(D)CPDとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、(D)CPDとビニル置換芳香族化合物との合計100重量部に対し、溶媒を50～500重量部の割合で用いることを特徴とする、前記共重合体の水素添加物を製造する方法を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 軟化点が60～130℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が30～90重量%、臭素価が30～90g/100g、数平均分子量が400～1000、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が2.5以下であるシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体。

【請求項2】 シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との合計100重量部に対し、溶媒を50～500重量部の割合で用いることを特徴とする請求項1記載の共重合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の共重合体を水素添加してなり、水素添加後の共重合体の軟化点が70～140℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が0～35重量%、臭素価が0～30g/100g、数平均分子量が400～1000、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が2.5以下であるシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物。

【請求項4】 シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との合計100重量部に対し、溶媒を50～500重量部の割合で用いることを特徴とする請求項3記載の共重合体の水素添加物の製造方法。

【請求項5】 軟化点が60～130℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が30～90重量%、臭素価が30～90g/100g、数平均分子量が400～1000、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が1.9未満であるシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体。

【請求項6】 シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、分割添加する際に硫黄化合物を存在させることを特徴とする請求項5記載の共重合体の製造方法。

【請求項7】 シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、シクロペンタジエ

ン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、分割添加する際にヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させることを特徴とする請求項5記載の共重合体の製造方法。

【請求項8】 請求項5記載の共重合体を水素添加してなり、水素添加後の共重合体の軟化点が70～140℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が0～35重量%、臭素価が0～30g/100g、数平均分子量が400～1000、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が1.9未満であるシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物。

【請求項9】 シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、分割添加する際に硫黄化合物を存在させることを特徴とする請求項8記載の共重合体の水素添加物の製造方法。

【請求項10】 シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、分割添加する際にヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させることを特徴とする請求項8記載の共重合体の水素添加物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は共重合体及びその製造方法に関し、詳しくは分子量分布、すなわち重量平均分子量(以下、Mwと略記する。)/数平均分子量(以下、Mnと略記する。)を低減させたシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体及びその水素添加物、並びに、それらの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエン〔以下、(ジ)シクロペンタジエンと記すことがある。〕とビニル置換芳香族化合物との共重合体は、接着剤、粘着剤、塗料等の基材として有用であることが知られている。

【0003】この共重合体の製造は、従来、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とを、キシレン等の溶媒中で混合し、共重合させる方法(特公昭61

ー1442号公報)によって行なわれていた。

【0004】しかしながら、この製造方法によって得られる共重合体は、 $M_w/M_n$ が5を超えており、分子量分布が広いものであった。このため、この共重合体は、熔融粘度が極めて高く、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体に配合して、ホットメルト型粘着剤や接着剤を調製しようとする、作業性に劣るなどの不都合を招いていた。

【0005】本出願人は、従来法のこの欠点を改善する方法として、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を、キシレンなどの溶媒中に滴下して(分割添加しながら)熱重合を行なう方法を提案している(特公平7-88412号公報)。この方法によれば、溶媒中に(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を仕込んで熱重合した場合より、分子量分布を狭くすることができる。

【0006】しかしながら、この方法により得られる共重合体は、 $M_w/M_n$ が5以下と、それ以前のものよりも低くなっているものの、実際上は実施例に記載のように、 $M_w/M_n$ が2.8程度というものであって、現在では必ずしも満足する値のものではなく、粘着剤や接着剤の原料として使用した場合に必ずしも満足しうる熔融粘度のものとはならないため、その解決が求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これら従来の問題を解消し、より高性能な粘着剤や接着剤等を製造することができる、より分子量分布の狭い(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体及びその水素添加物、並びに、それらの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の問題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、共重合反応を行なうにあたり、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物とからなる原料モノマーに対して特定の割合の溶媒中に、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を分割添加しながら共重合させると、驚くべきことに、得られる共重合体の $M_w/M_n$ を2.5以下とすることができるということを見出した。

【0009】さらに、本発明者らは、該共重合体を製造するにあたり、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加する際に、①硫黄化合物、或いは②ヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させることにより、得られる共重合体の $M_w/M_n$ を1.9未満と一層低下させることができることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

【0010】すなわち、請求項1記載の本発明は、軟化点が60～130℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が30～90重量%、臭素価が30～90g/100g、数平均分子量が400～1000、重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )が2.5以下であるシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を提供するものである。

【0011】次に、請求項2記載の本発明は、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との合計100重量部に対し、溶媒を50～500重量部の割合で用いることを特徴とする、前記請求項1記載の共重合体を製造する方法を提供するものである。

【0012】また、請求項3記載の本発明は、前記請求項1記載の共重合体を水素添加してなり、水素添加後の共重合体の軟化点が70～140℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が0～35重量%、臭素価が0～30g/100g、数平均分子量が400～1000、重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )が2.5以下であるシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を提供するものである。

【0013】さらに、請求項4記載の本発明は、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との合計100重量部に対し、溶媒を50～500重量部の割合で用いることを特徴とする、前記請求項3記載の共重合体の水素添加物を製造する方法を提供するものである。この請求項4記載の本発明は、前記請求項2記載の発明に、水素化工程を加えたものである。

【0014】次に、請求項5記載の本発明は、軟化点が60～130℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が30～90重量%、臭素価が30～90g/100g、数平均分子量が400～1000、重量平均分子量/数平均分子量( $M_w/M_n$ )が1.9未満であるシクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を提供するものである。

【0015】また、請求項6記載の本発明は、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、シクロペンタジエン及び/又はジシクロペ

ンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、分割添加する際に硫黄化合物を存在させることを特徴とする、前記請求項5記載の共重合体を製造する方法を提供するものである。

【0016】さらに、請求項7記載の本発明は、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、分割添加する際にヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させることを特徴とする、前記請求項5記載の共重合体を製造する方法を提供するものである。

【0017】次に、請求項8記載の本発明は、前記請求項5記載の共重合体を水素添加してなり、水素添加後の共重合体の軟化点が70～140℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が0～35重量%、臭素価が0～30g/100g、数平均分子量が400～1000、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が1.9未満であるシクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を提供するものである。

【0018】また、請求項9記載の本発明は、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、分割添加する際に硫黄化合物を存在させることを特徴とする、前記請求項8記載の共重合体の水素添加物を製造する方法を提供するものである。この請求項9記載の本発明は、前記請求項6記載の発明に、水素化工程を加えたものである。

【0019】最後に、請求項10記載の本発明は、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、分割添加する際にヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させることを特徴とする、前記請求項8記載の共重合体の水素添加物の製造方法を提供するものである。この請求項10記載の本発明は、前記請求項7記載の発明に、水素化工程を加えたものである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について説明する。請求項1記載の共重合体、或いは請求項3記載のその水

素添加物は、それぞれ請求項2記載の製造方法、或いは請求項4記載の製造方法により得られるものであって、それぞれMw/Mnが2.5以下となる、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体、或いはその水素添加物である。

【0021】このうち請求項1記載の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体は、軟化点が60～130℃、好ましくは70～120℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が30～90重量%、好ましくは35～65重量%、より好ましくは40～60重量%、臭素価が30～90g/100g、好ましくは30～70g/100g、より好ましくは40～60g/100g、数平均分子量が400～1000、好ましくは500～800である。

【0022】また、請求項3記載の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物は、請求項1記載の共重合体を水素添加してなり、水素添加後の共重合体の軟化点が70～140℃、好ましくは80～130℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が0～35重量%、好ましくは1～30重量%、臭素価が0～30g/100g、好ましくは1～20g/100g、数平均分子量が400～1000、好ましくは500～800である。

【0023】このような請求項1記載の本発明の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体、及び請求項3記載のその水素添加物は、いずれもMw/Mnが2.5以下であることから、分子量分布が狭く(シャープであり)、例えば、GPC(Gel Permeation Chromatography)法により表される分子量分布は、図1に示すようなパターンを示す。

【0024】請求項1記載の本発明の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体としては、Mw/Mnが2.5以下、例えば後述する実施例1に示すように2.0前後のものが得られる。

【0025】また、請求項3記載の本発明の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物としては、Mw/Mnが2.5以下、例えば後述する実施例2に示すように1.9前後のものが得られる。

【0026】これに対し、従来の方法により得られる(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体は、Mw/Mnが2.5を超えるものであって(後記比較例に示すようにMw/Mnが2.8程度のものである)、この共重合体のGPC法による分子量分布は図2に示されるようなパターンを示し、分子量分布が広い(ブロードな)ものであった。

【0027】このような請求項1記載の共重合体、或いは請求項3記載のその水素添加物は、それぞれ請求項2記載の製造方法、或いは請求項4記載の製造方法により得られる。まず、請求項1記載の共重合体は、請求項2

記載の方法により効率良く製造することができる。

【0028】すなわち、請求項2に記載したように、

(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、

(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との合計100重量部に対し、溶媒を50～500重量部の割合で用いることにより、前記請求項1記載の共重合体を製造することができる。

【0029】本発明による共重合反応においては、溶媒を使用する。この溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどを使用することができ、これらの1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ使用することが可能である。これらの溶媒は、100℃以上、好ましくは150℃以上に加熱してから用いることが望ましい。

【0030】本発明においては、この溶媒を、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物(例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなど)との混合物、すなわち、原料モノマーの合計100重量部に対し、50～500重量部、好ましくは80～300重量部の割合で使用すること。ここで溶媒の使用量が、上記割合未満であると、目的とする分子量分布が狭い(シャープな)共重合体、或いはその水素添加物を製造することはできない。一方、溶媒の使用量が、上記割合を超えても、分子量分布が狭くなる効果は上昇し続けることはなく、むしろ1バッチの生産量が低下するため好ましくない。このような特定割合の溶媒の使用や、これにより奏される本発明の優れた効果については、これまで全く知られていない。

【0031】この溶媒中(好ましくは加熱された溶媒中)に、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を分割添加しながら(例えば、滴下しながら)共重合反応を行なう。(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合割合については、特に制限されないが、通常は、(ジ)シクロペンタジエン：ビニル置換芳香族化合物(重量比)を70：30～20：80、好ましくは60：40～40：60とするのが望ましい。分割添加時間は、通常、0.5～5時間、好ましくは1～3時間である。添加割合は均等であることが好ましい。

【0032】この共重合反応は、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を分割添加し終わった後も、引続き反応を行なわせることが望ましい。その場合の反応条件は特に制限はないが、通常は反応温度200～350℃、好ましくは250～300℃、反応圧力は0～20kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0～15kg/cm<sup>2</sup>G、反応時間は0.5～8時間、好ましくは1～

5時間である。

【0033】次いで、得られた反応生成液を、例えば、温度100～300℃、圧力100～1mmHgで1～3時間処理して、揮発分等を除去すれば、請求項1記載の本発明の共重合体を得ることができる。

【0034】このような製造方法により得られる、

(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体は、請求項1に記載してあるように、軟化点が60～130℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が30～90重量%、臭素価が30～90g/100g、数平均分子量が400～1000であり、Mw/Mnが2.5以下のものとなり(後述する実施例では2.0)、分子量分布が狭い(シャープな)共重合体となる。

【0035】次に、請求項3記載の共重合体の水素添加物は、請求項4記載の方法により効率良く製造することができるものであり、上記した如く、請求項2記載の方法により得られた請求項1記載の共重合体をさらに水素化したものである。

【0036】すなわち、請求項3記載の共重合体の水素添加物を得ようとする場合には、請求項2記載の方法に従い、請求項1記載の共重合体を得る場合と同様の共重合反応を行なった後に、さらに水素添加反応を行なえば良い。この他、既に得られている請求項1記載の共重合体について、水素添加反応を行なったものであっても良い。

【0037】ここで水素添加反応は、ニッケル、パラジウム、コバルト、白金、ロジウム系触媒の存在下で、シクロヘキサン、テトラヒドロフランなどの溶媒中で行なわれる。このときの反応温度は120～300℃、好ましくは150～250℃であり、反応時間は1～7時間、好ましくは2～5時間であって、水素圧力10～60kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは20～50kg/cm<sup>2</sup>Gの条件である。

【0038】このような水素添加反応により得られた反応生成液を、共重合体の場合と同様に、例えば、温度100～300℃、圧力100～1mmHgで1～3時間処理して、揮発分等を除去すれば、請求項3記載の本発明の共重合体の水素添加物を得ることができる。

【0039】このような請求項4記載の製造方法により得られる、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物は、請求項3に記載してあるように、水素添加後の共重合体の軟化点が70～140℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が0～35重量%、臭素価が0～30g/100g、数平均分子量が400～1000であり、Mw/Mnが2.5以下のものとなり(後述する実施例では、1.9)、分子量分布が狭い(シャープな)共重合体水素添加物となる。

【0040】次に、請求項5記載の共重合体は、請求項6記載の製造方法又は請求項7記載の製造方法により得

られるものであって、 $M_w/M_n$ が1.9未満となる、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体である。

【0041】また、請求項8記載の共重合体の水素添加物は、請求項9記載の製造方法又は請求項10記載の製造方法により得られるものであって、 $M_w/M_n$ が1.9未満となる、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物である。この請求項8記載の共重合体の水素添加物は、上記請求項5記載の共重合体の水素添加物である。

【0042】このうち請求項5記載の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体は、 $M_w/M_n$ が1.9未満となっていること以外は、上記した請求項1記載の共重合体と同様のものである。すなわち、請求項5記載の共重合体は、軟化点が60~130℃、好ましくは70~120℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が30~90重量%、好ましくは35~65重量%、より好ましくは40~60重量%、臭素価が30~90g/100g、好ましくは30~70g/100g、より好ましくは40~60g/100g、数平均分子量が400~1000、好ましくは500~800である。

【0043】また、請求項8記載の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物は、 $M_w/M_n$ が1.9未満となっていること以外は、上記した請求項3記載の共重合体の水素添加物と同様のものであり、水素添加後の共重合体の軟化点が70~140℃、好ましくは80~130℃、ビニル置換芳香族化合物含有量が0~35重量%、好ましくは1~30重量%、臭素価が0~30g/100g、好ましくは1~20g/100g、数平均分子量が400~1000、好ましくは500~800である。

【0044】このような請求項5記載の本発明の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体、及び請求項8記載のその水素添加物は、いずれも $M_w/M_n$ が1.9未満であることから、分子量分布が一層狭く(シャープ)、例えば、GPC法により表される分子量分布は、図3に示すようなパターンを示す。

【0045】請求項5記載の本発明の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体、及び請求項8記載のその水素添加物は、 $M_w/M_n$ が1.9未満にまで低下したものであり、前記請求項1記載の共重合体、或いは請求項3記載のその水素添加物に比べて、より一層分子量分布が狭いものである。

【0046】特に、請求項6記載の方法により得られる、請求項5記載の本発明の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体、及び請求項9記載の方法により得られる、請求項8記載のその水素添加物は、それぞれ $M_w/M_n$ が1.6~1.7程度(例えば、実施例3や実施例4に示すように)にまで低下し

たものである。

【0047】このような請求項5記載の共重合体は、請求項6記載の製造方法又は請求項7記載の製造方法により得られ、また、請求項8記載の共重合体の水素添加物は、請求項9記載の製造方法又は請求項10記載の製造方法により得られる。まず、請求項5記載の共重合体は、請求項6記載の製造方法又は請求項7記載の製造方法により、効率良く製造することができる。

【0048】すなわち、請求項6に記載したように、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加する際に硫黄化合物を存在させることにより、前記請求項5記載の共重合体を製造することができる。

【0049】ここで溶媒としては、前記請求項1~4記載の本発明についての説明中に記載したものと同様のものが挙げられる。また、溶媒の使用量も、前記請求項1~4記載の本発明についての説明中に記載したと同様の範囲〔(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物、すなわち原料モノマー100重量部に対し、50~500重量部〕であるが、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加する際に硫黄化合物を存在させているため、その使用量をより低減させることが可能であり、通常、原料モノマー100重量部に対し、50~150重量部、好ましくは70~120重量部の範囲で充分である。

【0050】次に、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合割合や、この混合物の分割添加期間なども、前記請求項1~4記載の本発明についての説明中に記載したと同様である。

【0051】請求項6記載の本発明は、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、前記混合物を溶媒中に分割添加する際に硫黄化合物を存在させることを特徴とするものであり、硫黄化合物を存在させること以外は、基本的には、前記請求項2記載の本発明と同様である。

【0052】ここで硫黄化合物としては、一般的に連鎖移動剤として用いられている化合物等を使用することができる。例えば、*n*-オクチルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、チオフェノール、2-メチル-5-テブチルチオフェノールなどを挙げることができる。

【0053】上記硫黄化合物の使用量は、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物、すなわち原料モノマーの合計100重量部に対して、5重量部以下、通常、0.01~5重量部、好ましくは0.

1～2重量部の割合で使用する。ここで、硫黄化合物の使用量が、上記割合未満であると、得られる共重合体の分子量分布が広がり、性能が向上した樹脂を高い生産性を維持したままで得ることができない。一方、溶媒の使用量が上記割合を超えても、効果が頭打ちとなり、むしろ1バッチの生産性が悪化するため好ましくない。

【0054】なお、硫黄化合物の存在形態は特に限定されない。例えば、原料モノマー中に硫黄化合物を混合した状態で、溶媒中に分割滴下してもよいし、或いは溶媒中に硫黄化合物を予め存在させておいて（混合しておいて）、そこへ原料モノマーを滴下してもよい。

【0055】請求項6記載の本発明では、上記のように硫黄化合物を存在させること以外には、基本的には、前記請求項2記載の本発明と同様にして行なうことにより、前記請求項5記載の共重合体を製造することができる。

【0056】また、請求項7に記載したように、前記請求項5記載の共重合体は、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合して、シクロペンタジエン及び／又はジシクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体を製造するにあたり、

(ジ) シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加する際に、ヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させることによって製造することができる。

【0057】この請求項7記載の製造方法は、分割添加する際に、硫黄化合物の代わりに、ヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させること以外には、請求項6記載の製造方法と同様である。

【0058】ここでヒドロキシベンゼン系化合物としては、例えば、フェノール、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、メトキノ、ヒドロキノ、2, 5-ジ-*tert*-ブチル-ヒドロキノ、ヒドロキシヒドロキノ、カテコール、*p*-*tert*-ブチル-カテコール、ピロガロール等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシベンゼン系化合物としては、ヒドロキシヒドロキノ、カテコール、*p*-*tert*-ブチル-カテコール、ピロガロールが好ましい。

【0059】次に、ヒドロキシナフタレン系化合物としては、例えば、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 4-ジヒドロキシナフタレン等を挙げることができる。

【0060】また、キノン系化合物としては、例えば、

1, 4-ベンゾキノ、 $\alpha$ -ナフトキノ、アントラキノ、1, 4-ジヒドロキシアントラキノ等を挙げることができる。

【0061】請求項7記載の本発明においては、上記ヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種、すなわち1種或いはそれ以上の化合物を用いることができるが、中でもヒドロキシベンゼン系化合物、特にヒドロキシヒドロキノ、カテコール、*p*-*tert*-ブチル-カテコール、ピロガロールを用いることが好ましい。

【0062】上記ヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物の使用量は、

(ジ) シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物、すなわち原料モノマーの合計100重量部に対して、5重量部以下、通常、0.01～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で使用する。ここで、該化合物の使用量が、上記割合未満であると、得られる共重合体の分子量分布が広がり、性能が向上した樹脂を高い生産性を維持したままで得ることができない。一方、溶媒の使用量が上記割合を超えても、効果が頭打ちとなり、むしろ1バッチの生産性が悪化するため好ましくない。

【0063】前記したように、この請求項7記載の製造方法は、分割添加する際に、硫黄化合物の代わりに、上記した如きヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させること以外には、請求項6記載の製造方法と同様である。即ち、例えば、ヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物の存在形態は、硫黄化合物の存在形態と同様に、特に限定されない。

【0064】また、請求項7記載の製造方法における共重合反応も、請求項6記載の製造方法における共重合反応と同様に、(ジ) シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を分割添加し終わった後も、引続き反応を行なわせることが望ましく、その場合の反応条件等も、請求項6記載の本発明の製造方法と同様にして行なうことにより、前記請求項5記載の共重合体を製造することができる。

【0065】また、請求項7記載の本発明により製造される、(ジ) シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体は、 $M_w/M_n$ が、実施例に示すように1.79～1.89と、1.9未満の値であることから、分子量分布が狭く（シャープ）、例えば、GPC法（gel permeation chromatography）により表される分子量分布は、図4～図7に表されるようなパターンを示す。

【0066】次に、請求項8記載の共重合体の水素添加物は、請求項9記載の製造方法又は請求項10記載の製造方法により得られる。この請求項8記載の共重合体の水素添加物は、上記請求項5記載の共重合体の水素添加物である。

【0067】ここで請求項9記載の本発明は、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、前記混合物を溶媒中に分割添加する際に硫黄化合物を存在させることを特徴とするものであり、前記請求項6記載の共重合体を得る場合と同様の共重合反応を行なった後に、さらに水素添加反応を行なったものであって、分割添加する際に硫黄化合物を存在させること以外は、基本的には、前記請求項4記載の本発明と同様にして行なったものである。

【0068】請求項6記載の本発明、或いは請求項9記載の本発明によれば、前記混合物を溶媒中に分割添加する際に、『硫黄化合物』を存在させることにより、得られる共重合体或いは共重合体の水素添加物の分子量分布をさらに狭くすることができる。

【0069】このようにして得られる請求項5記載の本発明の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体と、請求項8記載のその水素添加物とは、前記したように、いずれも $M_w/M_n$ が1.9未満であり(後述する実施例では、1.67と1.63)、分子量分布が一層狭く、シャープなものとなる。

【0070】次に、請求項10記載の本発明は、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との混合物を溶媒中に分割添加しながら共重合し、次いで水素添加して、(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体の水素添加物を製造するにあたり、分割添加する際にヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させることを特徴とするものである。

【0071】すなわち、請求項10記載の本発明は、上記した請求項7記載の本発明の方法において、さらに水素添加反応を行なったものである。さらに、換言すると、請求項10記載の本発明は、分割添加する際に、硫黄化合物の代わりに、上記した如きヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させること以外は、請求項9記載の製造方法と同様である。

【0072】請求項7記載の本発明、或いは請求項10記載の本発明によれば、前記混合物を溶媒中に分割添加する際に、ヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選

ばれた少なくとも1種の化合物を存在させることにより、得られる共重合体或いは共重合体の水素添加物の分子量分布をさらに狭くすることができる。

【0073】このようにして得られる請求項5記載の本発明の(ジ)シクロペンタジエンとビニル置換芳香族化合物との共重合体と、請求項8記載のその水素添加物とは、前記したように、いずれも $M_w/M_n$ が1.9未満であり(後述する実施例では、1.75~1.89)、分子量分布が一層狭く、シャープなものとなる。

【0074】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

【0075】実施例1(ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の製造)

窒素で置換した攪拌機付きの300ml容重合反応器内に、溶媒としてキシレン141g(原料モノマー100重量部に対し、180重量部)を採取し、260℃まで加熱して攪拌しながら、これにジシクロペンタジエン31gとスチレン47gとの混合物〔前者：後者=40：60(重量比)〕を2時間にわたって分割添加した。その後、引き続き5時間共重合反応を行なった。

【0076】反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで3時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して、70gのジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体を得た。この共重合体の性質を第1表に示す。

【0077】実施例2(ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物の製造)

窒素で置換した攪拌機付きの300ml容重合反応器内に、溶媒としてシクロヘキサン60g、実施例1で得られた共重合体65g、0.5重量%のパラジウム担持シリカ・アルミナ触媒2.3gを採取し、水素圧力40kg/cm<sup>2</sup>G、温度230℃で3時間水素添加反応を行なった。

【0078】反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで1時間処理し、シクロヘキサンを除去して、65gのジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物を得た。この共重合体の水素添加物の性質を第1表に示す。

【0079】比較例1(ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の製造)

窒素で置換した攪拌機付きの300ml容重合反応器内に、溶媒としてキシレン50g(原料モノマー100重量部に対し、32重量部)を採取し、260℃まで加熱して攪拌しながら、これにジシクロペンタジエン62gとスチレン94gとの混合物〔前者：後者=40：60(重量比)〕を2時間にわたって分割添加した。その後、引き続き1.5時間共重合反応を行なった。



【0080】以下、実施例1と同様に処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して、140gのジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体を得た。この共重合体の性質を第1表に示す。

【0081】比較例2（ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物の製造）

実施例1で得られた共重合体の代わりに、比較例1で得られた共重合体を使用した他は、実施例2と同様の操作を行ない、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物を得た。この共重合体の水素添加物の性質を第1表に示す。

【0082】実施例3（硫黄化合物の存在下、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の製造）

窒素で置換した攪拌機付きの1L容重合反応器内に、溶媒としてキシレン330g（原料モノマー100重量部に対し、90重量部）を採取し、キシレン中に2-メチル-5-tert-ブチルチオフェノール3.66g（原料モノマー100重量部に対し、1重量部）を入れた後、260℃まで加熱し、攪拌しながら、これに、原料モノマーとして、ジシクロペンタジエン183gとスチレン183gとの混合物〔前者：後者=50：50（重量比）〕を3時間にわたって分割添加した。その後、引き続き7時間共重合反応を行なった。

【0083】反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで2時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して、330gのジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体を得た。この共重合体の性質を第1表に示す。また、GPC法による分子量分布のパターンを図3に示す。

【0084】実施例4（硫黄化合物の存在下、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物の製造）

窒素で置換した攪拌機付きの300ml容重合反応器内に、溶媒としてシクロヘキサン70g、実施例3で得られた共重合体70g、ニッケル触媒10gを採取し、水素圧力40kg/cm<sup>2</sup>G、温度230℃で4時間水素添加反応を行なった。

【0085】反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで1時間処理し、溶媒シクロヘキサンを除去して、70gのジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物を得た。この共重合体の水素添加物の性質を第1表に示す。

【0086】実施例5（ピロガロールを用いた場合の共重合体の製造）

窒素で置換した攪拌機付きの1L容重合反応器に、溶媒としてキシレン330g（原料モノマー100重量部に対して、90重量部）を採取し、キシレン中にピロガロール3.66g（原料モノマー100重量部に対して、

1重量部）を入れた後、240℃まで加熱し、攪拌しながら、これに原料モノマーとして、ジシクロペンタジエン183gとスチレン183gとの混合物〔前者：後者=50：50（重量比）〕を90分間にわたって分割添加した。その後、60分間かけて260℃まで昇温し、260℃に達した後、引き続き3時間共重合反応を行なった。

【0087】反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで2時間処理し、未反応モノマーとキシレンを除去して、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体330gを得た。この共重合体の性状を第1表に示す。また、GPC法による分子量分布のパターンを図4に示す。

【0088】実施例6〔実施例5の共重合体の水素添加物の製造〕

窒素で置換した攪拌機付きの300ml重合反応器に、溶媒としてシクロヘキサン70g、実施例5で得た共重合体70g、ニッケル触媒1.5gを採取し、水素圧力40kg/cm<sup>2</sup>G、温度230℃で4時間水素添加反応を行なった。

【0089】反応終了後、反応生成液を取り出し、ロータリーエバポレーターを用いて、温度200℃、圧力10mmHgで1時間処理し、シクロヘキサンを除去して、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物70gを得た。この共重合体の水素添加物の性状を第1表に示す。

【0090】実施例7〔カテコールを用いた場合の共重合体の製造〕

窒素で置換した攪拌機付きの1L容重合反応器に、溶媒としてキシレン380g（原料モノマー100重量部に対し、120重量部）を採取し、キシレン中にカテコール3.17g（原料モノマー100重量部に対し、1重量部）を入れた後、240℃まで加熱し、攪拌しながら、これに原料モノマーとして、ジシクロペンタジエン158gとスチレン158gとの混合物〔前者：後者=50：50（重量比）〕を90分にわたって分割添加した。その後、60分かけて260℃まで昇温し、260℃に達した後、引き続き4時間共重合反応を行なった。

【0091】反応終了後、実施例5と同様の操作を行ない、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体280gを得た。この共重合体の性状を第1表に示す。また、GPC法による分子量分布のパターンを図5に示す。

【0092】実施例8〔実施例7の共重合体の水素添加物の製造〕

実施例7で得た共重合体を用いた他は、実施例6と同様の操作を行ない、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物70gを得た。この共重合体の水素添加物の性状を第1表に示す。

【0093】実施例9〔ヒドロキシヒドロキノンを用いた場合の共重合体の製造〕

実施例7において、カテコール3.17gを用いる代わりに、ヒドロキシヒドロキノン3.17g（原料モノマー100重量部に対し、1重量部）を用いた他は、実施例7と同様に行ない、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体282gを得た。この共重合体の性状を第1表に示す。また、GPC法による分子量分布のパターンを図6に示す。

【0094】実施例10〔実施例9の共重合体の水素添加物の製造〕

実施例9で得た共重合体を用いた他は、実施例6と同様の操作を行ない、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物70gを得た。この共重合体の水素添加物の性状を第1表に示す。

【0095】実施例11〔p-tert-ブチル-カテコール

を用いた場合の共重合体の製造〕

実施例7において、カテコール3.17gを用いる代わりに、p-tert-ブチル-カテコール6.34g（原料モノマー100重量部に対し、2重量部）を用いた他は、実施例7と同様に行ない、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体282gを得た。この共重合体の性状を第1表に示す。また、GPC法による分子量分布のパターンを図7に示す。

【0096】実施例12〔実施例11の共重合体の水素添加物の製造〕

実施例11で得た共重合体を用いた他は、実施例6と同様の操作を行ない、ジシクロペンタジエンとスチレンとの共重合体の水素添加物70gを得た。この共重合体の水素添加物の性状を第1表に示す。

【0097】

【表1】

第1表

	実施例		比較例		実 施 例									
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
軟化点 (℃) *1	72	92	71	92	75	97	84	94	79	96	80	93	82	97
ビニル置換 芳香族化合 物含有量 (重量%) *2	55	17	54	18	45	12	45	20	43	23	43	19	46	18
臭素価 (g/100g) *2	55	6	55	4	55	5	80	8	60	9	62	8	59	5
数平均 分子量 *4	670	700	610	620	590	640	580	620	590	660	610	630	570	670
Mw/Mn *5	2.0	1.9	2.8	2.7	1.67	1.63	1.81	1.83	1.89	1.89	1.80	1.77	1.79	1.75

【0098】〔第1表の脚注〕

\*1: JAI 7-1991 (リング&ボール法) を準用。

\*2: 赤外分光光度計 (吸光度700cm<sup>-1</sup>) による定量。

\*3: JIS K-2605を準用。

\*4: VPOによる測定。

\*5: GPCによる測定。

【0099】第1表から以下のようなことが分かる。まず、原料モノマーに対して、特定の重量比の溶媒を使用する実施例1で得られた共重合体のMw/Mnは2.0であり、また、これを水素添加してなる実施例2で得られた共重合体の水素添加物のMw/Mnも1.9であり、いずれも分子量分布の狭い望ましいものであった。

【0100】これに対し、実施例1とは異なり、溶媒の使用量について考慮しない比較例1で得られた共重合体のMw/Mnは2.8であり、また、これを水素添加してなる比較例2で得られた共重合体の水素添加物のMw/Mnは2.7であり、いずれも実施例1及び2のような分子量分布の狭い望ましいものではなかった。

【0101】また、硫黄化合物の存在下で共重合を行なった実施例3で得られた共重合体と実施例4で得られた共重合体の水素添加物のMw/Mnは、それぞれ1.67、1.63であり、比較例1及び2より低いことはもちろん、実施例1及び2と比較してもさらに低いものであった。

【0102】さらに、ヒドロキシベンゼン系化合物の存在下で共重合反応を行なった実施例5、7、9、11で得られた共重合体と、実施例6、8、10、12で得られた共重合体水素添加物のMw/Mnは、いずれも1.9未満であり、比較例1及び2より低いことは勿論、実施例1及び2と比較してもさらに低いものであった。

【0103】これらのことから、請求項1〜4に示すように、本発明の方法では、原料モノマーに対して特定の割合の溶媒を使用することにより、Mw/Mnが2.5以下と低い、すなわち、分子量分布の狭い共重合体及びその水素添加物を得ることができることが分かる。

【0104】さらに、請求項6及び請求項9に示すように、本発明の方法では、原料モノマーを溶媒中に分割添加する際に硫黄化合物を存在させることにより、Mw/Mn

Mnが1.9未満とさらに低く、より一層分子量分布の狭い共重合体及びその水素添加物を得ることができることも分かる。

【0105】また、請求項7及び10記載の本発明の製造方法によれば、原料モノマーを溶媒中に分割添加する際に、ヒドロキシベンゼン系化合物等を存在させることにより、 $M_w/M_n$ が1.9未満と従来得られているものよりも低く、より一層分子量分布の狭い共重合体及びその水素添加物を得ることができることが分かる。

【0106】なお、上記実施例1～12において、ジシクロペンタジエンの代わりに、シクロペンタジエンを用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0107】

【発明の効果】請求項1記載の本発明の共重合体及び請求項3記載のその水素添加物は、いずれも $M_w/M_n$ が2.5以下と、従来のものに比べて、より低いものであり、分子量分布が狭い（シャープな）ものである。従って、請求項1記載の本発明の共重合体及び請求項3記載のその水素添加物は、粘着剤や接着剤の製造において、極めて有利な基材となる。

【0108】また、請求項2記載の製造方法又は請求項4記載の製造方法を用いることにより、そのような分子量分布が狭い（シャープな）共重合体又はその水素添加物を効率的に製造することができる。

【0109】さらに、請求項6、7記載の製造方法、或いは請求項9、10記載の製造方法を用いることにより、それぞれ請求項5、或いは請求項8に記載したような、 $M_w/M_n$ が1.9未満とさらに低く、より一層分子量分布の狭い共重合体又はその水素添加物を、効率的に製造することができる。

【0110】請求項6記載の製造方法又は請求項9記載の製造方法においては、原料モノマーを溶媒中に分割添加する際に硫黄化合物を存在させるため、溶媒の使用量

をより低減させることが可能である。従って、溶媒量のみを増加させて重合を行なう場合に比べて、溶媒の使用量（増加量）を少ないままで、分子量分布の狭い、性能の良い樹脂が得られるので、重合反応器に仕込む原料モノマー量が少なくなり生産性が悪化する、という心配もない。

【0111】また、請求項7記載の製造方法又は請求項10記載の製造方法においても、原料モノマーを溶媒中に分割添加する際に、ヒドロキシベンゼン系化合物、ヒドロキシナフタレン系化合物及びキノン系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を存在させるため、溶媒の使用量をより低減させることが可能である。従って、溶媒量のみを増加させて重合を行なう場合に比べて、溶媒の使用量（増加量）を少ないままで、分子量分布の狭い、性能の良い樹脂が得られるので、重合反応器に仕込む原料モノマー量が少なくなり生産性が悪化する、という心配もない。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、請求項1記載の本発明の共重合体のGPC法による分子量分布のパターンを示すものである。

【図2】図2は、従来の共重合体のGPC法による分子量分布のパターンを示すものである。

【図3】図3は、実施例3で得られた、請求項5記載の本発明の共重合体のGPC法による分子量分布のパターンを示すものである。

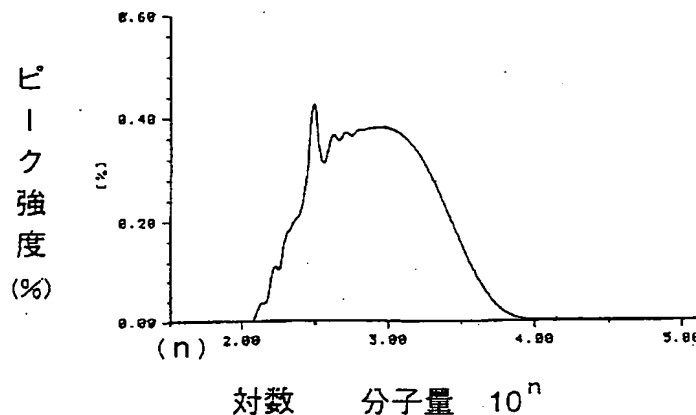
【図4】図4は、実施例5で得られた共重合体のGPC法による分子量分布のパターンを示すものである。

【図5】図5は、実施例7で得られた共重合体のGPC法による分子量分布のパターンを示すものである。

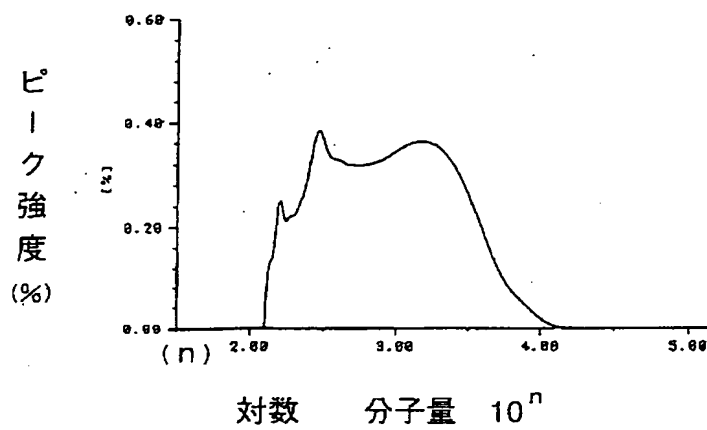
【図6】図6は、実施例9で得られた共重合体のGPC法による分子量分布のパターンを示すものである。

【図7】図7は、実施例11で得られた共重合体のGPC法による分子量分布のパターンを示すものである。

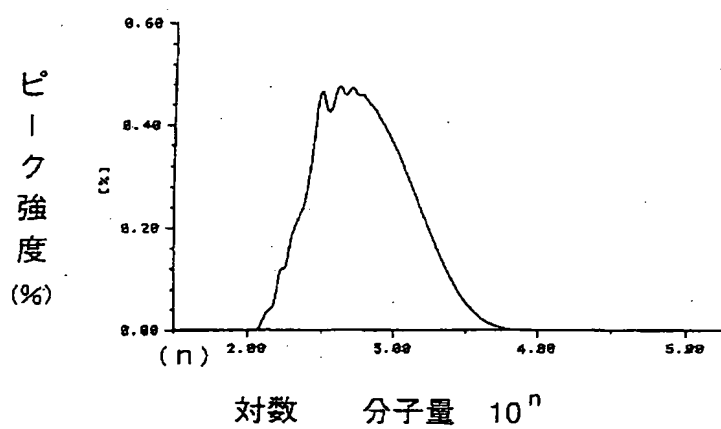
【図1】



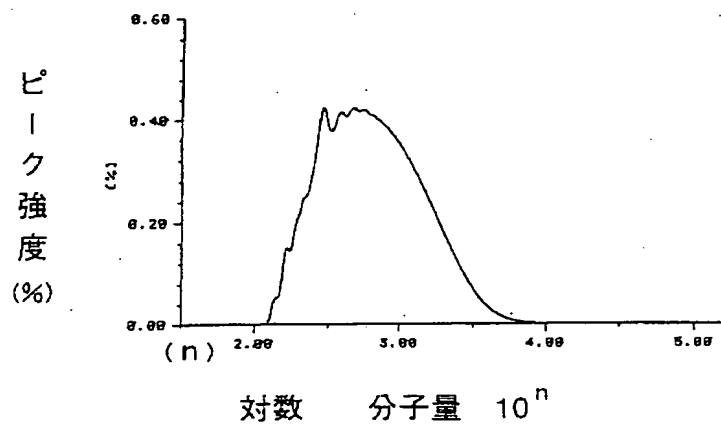
【図2】



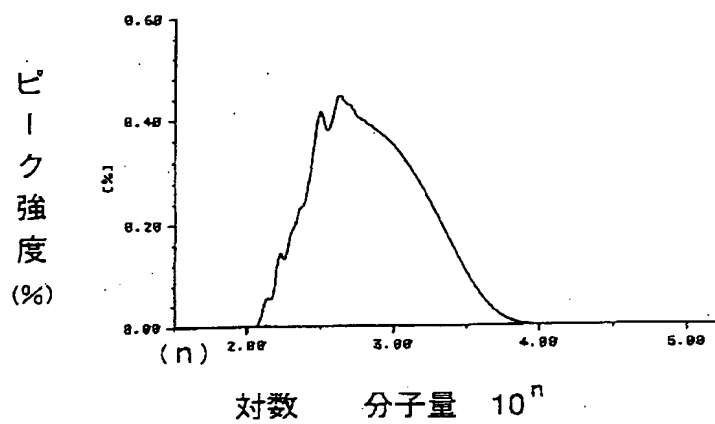
【図3】



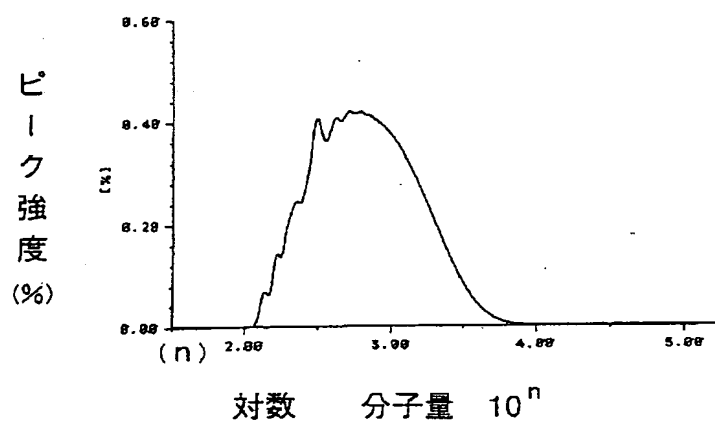
【図4】



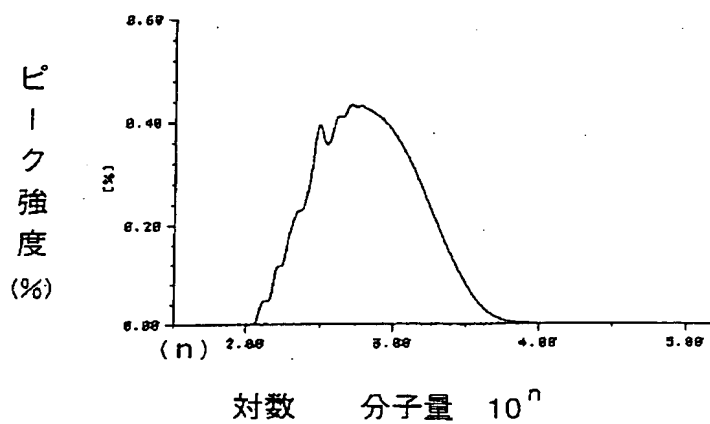
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C08F 232/08

識別記号

FI  
C08F 232/08